

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Макаров Сергей Владимирович

**НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВОЗДУХЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ
Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2014

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Получение функциональных поверхностных нано- и микроструктур является одной из важнейших задач современных технологий. Наноструктуры на поверхности металлов находят свое применение для изготовления одномолекулярных сенсоров за счет эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния [1], для придания поверхности новых оптических свойств за счет возбуждения поверхностных плазмонов [2, 3], усиления нелинейных процессов [4], создания элементной базы плазмонных цепей [2] и т.д. Микроструктурированные металлы и полупроводники обладают свойствами повышенного поглощения падающего на них света [5], а также в сочетании с наноразмерными структурами демонстрируют повышенную гидрофобность [6] и биосовместимость [7].

Для изготовления поверхностных структур используются различные методы: химическое травление, литография ионным или электронным пучками, механическое воздействие зондом атомно-силового микроскопа, различные лазерные методы. В принципе, использование лазера не требует использования вредных химических веществ или вакуума, значительно дешевле, чем использование электронных и ионных пушек, а также отличается высокой производительностью. Однако наиболее высокопроизводительной и простой лазерной техникой нано- и микроструктурирования поверхности является использование слабо сфокусированных на поверхность ультракоротких лазерных импульсов (УКИ), когда структуры на поверхности появляются одновременно по всей области воздействия лазерным пучком. При этом в зависимости от режима воздействия и окружающей среды, возможно получение как периодических (ППС), так и непериодических поверхностных структур в диапазоне характерных масштабов от десятков нанометров до десятков микрон.

Несмотря на простоту получения нано- и микрорельефа при помощи обсуждаемого лазерного метода, механизмы их получения до сих пор остаются темой дискуссий, ввиду сложности картины взаимодействия интенсивных УКИ с поверхностью. Так же недостаточно исследованы и развиты применения получаемых данным методом нано- и микроструктур.

Основные цели диссертационной работы:

1) Исследование влияния таких лазерных параметров как длина волны, число импульсов, плотность энергии, угол падения и поляризация УКИ на геометрические характеристики рельефа различных металлов и полупроводников, возникающего при воздействии УКИ на поверхность.

2) Поиск и исследование режимов воздействия УКИ на поверхность металлов и полупроводников, при которых возможно возникновение

наномасштабных поверхностных структур, не обнаруженных или не исследованных ранее.

3) Изучение основных процессов формирования под действием УКИ периодических околволновых и субволновых поверхностных структур, конических квазиупорядоченных поверхностных структур, а также индивидуальных nanoострий.

4) Применение полученных поверхностных nano- и микроструктур, сформированных под действием УКИ, для достижения просветления поверхности полупроводника в ИК диапазоне, окрашивания поверхности различных материалов, детектирования сверхмалых концентраций органических соединений и придания поверхности многокомпонентных материалов периодических химических свойств.

Научная новизна работы:

1. Экспериментально обнаружено, что околволновые ППС, сформированные при наклонном падении на поверхность серии p -поляризованных УКИ, имеют два периода, значения которых существенно зависят от угла падения УКИ, указывая на интерференцию между падающим УКИ и возбуждаемыми ПЭВ.

2. Обнаружено, что новый тип ППС (как субструктура околволновых ППС), имеющий период в несколько раз меньше длины волны УКИ с волновым вектором, перпендикулярным волновому вектору ПЭВ, возникает в том случае, когда в максимумах интерференции УКИ-ПЭВ плотность энергии ниже порога абляции материала, но выше порога плавления.

3. Установлено, что возникновение поверхностных конических микроструктур, сформированных при многоимпульсном облучении УКИ, происходит только при превышении порога абляции материала, а объем отдельного микроконуса логарифмически зависит от плотности энергии УКИ. Эволюция рельефа поверхности с микроконусами с ростом числа импульсов носит характер развития неустойчивости ввиду экспоненциальной зависимости объема микроконуса от числа падающих УКИ.

4. Экспериментально обнаружено, что сканирование поверхности пучком УКИ с несимметричным пространственным распределением в многоимпульсном режиме и плотностью энергии выше порога абляции материала позволяет управлять нанорельефом и химическими свойствами возникающих конических микроструктур.

5. Экспериментально обнаружен и исследован эффект формирования металлических nanoострий внутри кольцевых микрократеров на поверхности объемного алюминия под действием двух последовательных УКИ с плотностью энергии выше порога плавления алюминия, но ниже порога его абляции. Экспериментально показано 28-кратное усиление электронной эмиссии, индуцируемой УКИ, от полученных nanoострий в микрократере по сравнению с ровной поверхностью алюминия.

6. Разработан ряд применений ППС, записанных под действием серии ИК УКИ. В частности, за счет использования околосветовых ППС достигнуты дифракционное окрашивание поверхности во всем видимом диапазоне, просветление поверхности полупроводника в ИК диапазоне, а также усиление сигнала комбинационного рассеяния от пиридина с концентрацией ~ 1 ppb по сравнению с сигналом от него на ровной поверхности. Показано, что особенностью локального периодического нагрева двухкомпонентного материала в режиме интерференции УКИ-ПЭВ является периодическая модуляция химического состава поверхности.

Практическая значимость работы:

На основе проведенных исследований непосредственно в данной работе показано, что ППС, созданные под действием УКИ, успешно могут применяться для цветовой маркировки поверхности различных материалов, просветления прозрачных материалов, детектирования сверхмалых концентраций органических соединений. Обнаруженные новые типы структур и эффекты также могут найти полезные применения. В частности, периодическая наномасштабная сегрегация поверхности может быть использована для улучшения свойств фотодетекторов, а формирование поперечных наномасштабных ППС – для простой записи двумерных фотонных и плазмонных кристаллов. Кроме того, простая техника формирования наноструй в углублениях может быть применена для задач нанооптики, где необходима локализация и усиление сильных электромагнитных полей.

Положения, выносимые на защиту:

1) При многоимпульсном ($N > 10$) воздействии линейно поляризованными ультракороткими лазерными импульсами с длительностью около 100 фс (УКИ) на поверхности металла (Al или Ti) на максимумах интерференции падающего излучения и возбужденных им поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ) формируются периодические поверхностные структуры (ППС) с периодом в несколько раз меньше длины волны УКИ и с ориентацией волнового вектора, перпендикулярной волновому вектору ПЭВ, если плотность энергии в максимумах интерференции меньше порога абляции, но выше порога плавления металла.

2) Поверхностные конические микроstructures формируются при многоимпульсном ($N > 10$) воздействии УКИ вследствие пространственно-неоднородной абляции поверхности материала из-за нарастающего неоднородного вложения энергии излучения с плотностью энергии выше (до нескольких раз) порога абляции за счет дифракции УКИ на образующихся микроstructures.

3) При сканировании поверхности пучком УКИ с неоднородным пространственным распределением плотности энергии (с превышением порога абляции до нескольких раз) в режиме многоимпульсного воздействия происходит формирование конических поверхностных микроструктур, покрытых ППС и разупорядоченными наноструктурами. Топологическими и химическими свойствами такого комбинированного рельефа можно управлять при помощи изменения пространственной формы пучка.

4) Облучение поверхности Al, содержащей кольцевой микрократер с диаметром, сравнимым с длиной волны УКИ, одиночным УКИ с плотностью энергии ниже порога абляции Al, но выше порога его плавления, обеспечивает возбуждение ПЭВ на кольцевой кромке микрократера, их фокусировку и интерференцию с падающим УКИ внутри микрократера, что приводит к локальному нагреву в его центре и формированию наноострия или нанократера в зависимости от плотности энергии падающего излучения.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: VI Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2009» (Санкт – Петербург, Россия, 19 – 23 октября 2009); Всероссийская конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (16 – 20 ноября 2009, Москва, Россия); XXIV Всероссийский конгресс по спектроскопии (28 февраля – 5 марта, 2010, Москва, Россия); International Conference Fundamental Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies (July 5-8 2010, Saint-Petersburg, Russia); IV Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям, (26-29 апреля 2010, Саров, Россия); 2nd International School on “Laser-surface interactions for new materials production” (July 11 – 18 2010, Venice, Italy); International Conference ICONO/LAT 2010 (August 23-27 2010, Kazan, Russia); XIII школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и IV школа–семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований» (14–19 ноября 2010, Звенигород – Москва, Россия); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (30 января - 4 февраля 2011, Москва, Россия); II Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (August 21 – 28 2011, Vladivostok, Russia); 19th International Conference “Advanced Laser Technologies” (September 3-8 2011, Bulgaria); ISTC-GSI Young Scientists School (October 10 – 15 2011, Darmstadt, Germany); VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2011» (Санкт – Петербург, Россия, 17 – 21 октября 2011 года); The 31st Progress In Electromagnetics Research Symposium (March 27-30 2012, Kuala Lumpur, Malaysia); XIV школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (11–15 ноября 2012, Звенигород – Москва, Россия); 5-й Всероссийский семинар

"Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем" (4 – 6 февраля 2013, Москва, Россия); International Conference ICONO/LAT (June 18-23 2013, Moscow, Russia); International Conference Fundamental Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies (June 24-28 2013, Saint-Petersburg, Russia); The 34th Progress In Electromagnetics Research Symposium (August 12-15 2013, Stockholm, Sweden); V Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (10-15 ноября 2013, Москва, Россия).

Результаты, представленные в диссертационной работе, также докладывались автором на научных семинарах ФИАН, ИОФАН, ИТМО, ИЯИЯЭ Болгарской академии наук, Венского Технического Университета. Также они отмечались наградами на конкурсах научных работ: SPIE Scholarship in Optics and Photonics (2011); Всероссийский конкурс в области химии и материаловедения, проводимом КГТУ (2011); Премия имени Н.Г. Басова (2012); I Премия конкурса молодежных работ «Современные проблемы физики» к 90-летию Н.Г. Басова (2012); Премия Президента РФ на обучение студентов и аспирантов за рубежом (2012/2013). Работа диссертанта была поддержана Фондом Содействия Развитию Малых Форм Предприятий в Научно-технической Сфере (программа «УМНИК») и Учебно-Научным Комплексом ФИАН.

Публикация результатов работы

Вошедшие в диссертационную работу результаты опубликованы в 13 научных статьях в реферируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и перечисленных в отдельном списке литературы.

Личный вклад автора

При получении результатов, вошедших в диссертацию, автор участвовал в формулировании задач исследований, обсуждении и интерпретации полученных результатов. Автор непосредственно участвовал в создании большинства используемых в работе оптических схем, установки по измерению электронной (термо)фотоэмиссии, планировании экспериментов, а также обработки полученных экспериментальных данных. Также автором проведен расчет изменения сверхбыстрых оптических свойств алюминия под действием УКИ, численное решение волнового уравнения для электромагнитного поля с заданными граничными условиями методом конечных элементов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы из 192 наименования. Объем диссертации 149 страниц, в том числе 55 рисунков и 3 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** формируется цель и задачи работы, показана научная новизна и значимость полученных результатов, перечислены защищаемые положения и кратко рассматривается содержание диссертационной работы по главам.

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из четырех разделов. В **разделе 1.1** обсуждаются основные процессы, протекающие при импульсном лазерном воздействии на поверхность твердого тела и имеющие отношение к дальнейшему формированию поверхностного нано- и микрорельефа. Акцент сделан на сравнении механизмов соответствующих процессов (изменения оптических свойств, плавления и абляции) при воздействии на поверхность лазерными импульсами с длительностями меньше и больше характерного времени электрон-фононной релаксации материала. В **разделе 1.2** обсуждаются особенности процессов формирования различных типов поверхностных нано- и микроструктур, возникающих под воздействием лазерных импульсов с длительностью меньше характерного времени электрон-фононной релаксации материала, т.е. ультракоротких лазерных импульсов (УКИ). Показано, что использование УКИ более предпочтительно для формирования наноструктур по сравнению с более длительными лазерными импульсами. В **разделе 1.3** перечисляются известные способы применения нано- и микроструктур, формируемых при помощи УКИ. **Раздел 1.4** посвящен сравнению различных методов нано- и микроструктурирования поверхности (например, химических и литографических) с обсуждаемым в диссертационной работе методом.

Во **второй главе** приведены схемы экспериментальных установок и их описание, описаны методики проведения экспериментов и измерений, перечислено использовавшееся в экспериментах оборудование и материалы, а также указаны основные программы для обработки экспериментальных данных и проведения расчетов.

В экспериментах использовалось линейно поляризованное излучение основной частоты (центральная длина волны $\lambda \approx 744$ нм, ширина на полувысоте ≈ 12 нм) фемтосекундной Ti:sapphire лазерной системы (Авеста Проект) в TEM₀₀ моде (размер пучка на уровне $w_{1/e} \approx 8$ мм) с длительностью импульсов τ_{las} (FWHM) $\approx 100 \pm 10$ фс (перед линзой), энергией до 6 мДж и частотой следования 10 Гц. Для получения третьей гармоники основной частоты использовался генератор третьей гармоники ATsG800 на кристалле бората бария (Авеста Проект). В экспериментах по определению зависимости значения периода ППС от длины волны лазерного излучения также использовался волоконный (активное волокно допировано ионами иттербия) фемтосекундный лазер (Amplitude Systemes), генерирующий УКИ на длине волны $\lambda \approx 1030$ нм, длительностью около 320 фс, максимальной энергией до 10 мкДж на частоте следования 1 Гц – 0.5 МГц. При помощи генератора второй гармоники

производилось преобразование длины волны лазера в 515 нм с максимальной энергией 4 мкДж в импульсе.

Формирование поверхностных нано- и микроструктур проводилось при помощи фокусирующего лазерного излучения сферических стеклянных и кварцевых линз с различными фокусными расстояниями (3.5 – 20 см) и толщинами (3 – 7 мм). Поверхность образца всегда располагалась на таком расстоянии между фокусирующей линзой и ее фокальной плоскостью, чтобы исключить формирования воздушной плазмы возле поверхности, а также существенного изменения длительности УКИ.

В процессе лазерной обработки образцы размещались на моторизированной трехмерно-подвижной платформе с шаговыми двигателями (Standa), управляемой при помощи персонального компьютера и способной двигаться со скоростью в диапазоне от 1.25 мкм/с до 6250 мкм/с с минимальным шагом перемещения 0.16 мкм. Облучение образцов (кремния, алюминия, титана, арсенида галлия, меди) производилось как в стационарном режиме, так и в режиме сканирования. Все эксперименты проводились при нормальных условиях.

Рельеф поверхности полученных образцов изучался при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, JEOL 7001F), оптического микроскопа (ОМ, Altami) со встроенной ПЗС-матрицей и атомно-силового микроскопа (АСМ, Nano DST). Полученные СЭМ-изображения анализировались при помощи программ для двумерного быстрого Фурье-преобразования (ImageJ и ScnImage). Химические свойства поверхности с наномасштабным пространственным разрешением изучались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи дополнительного детектора (Oxford Instr.), встроенного в СЭМ. Эксперименты по измерению пропускания полупроводника в ИК диапазоне проводились при помощи Фурье-спектрометра АФ-3.

В **третьей главе** приведены основные экспериментальные результаты по облучению УКИ поверхности металлов и полупроводников в режиме формирования ППС (Рис. 1). В **разделе 3.1** на основе полученных зависимостей геометрических параметров ППС от поляризации (Рис. 1а), длины волны (Рис. 1б), а также угла падения УКИ (Рис. 1в) подтверждена гипотеза о том, что формирование ППС является следствием интерференции УКИ и поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ).

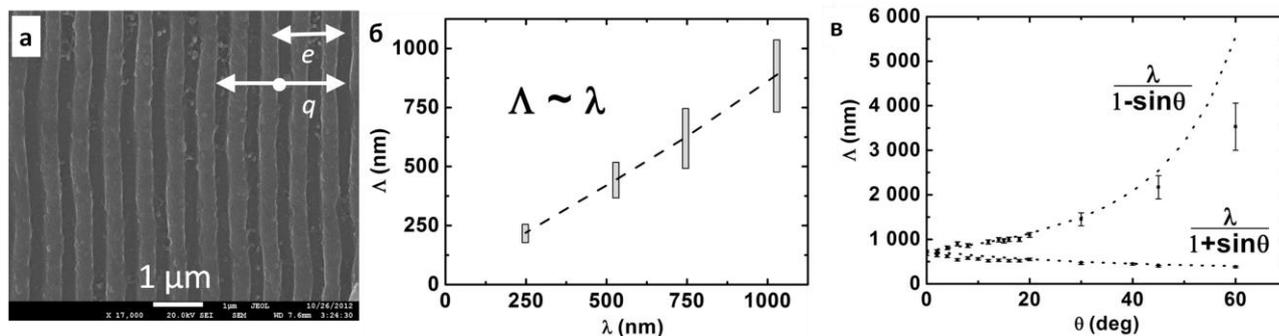


Рисунок 1. СЭМ изображения ППС на алюминии (а), сформированных под действием УКИ с длиной волны 744 нм. Зависимость периода ППС на поверхности титана от длины волны УКИ при $F > 0.15$ Дж/см² (б). Серые прямоугольники указывают на полученные диапазоны экспериментальных значений. Пунктирная линия – средние значения между максимальными и минимальными значениями. (в) Экспериментальная зависимость периода ППС на кремнии при различных углах падения p -поляризованных УКИ с $\lambda = 744$ нм при условиях $F \approx 0.27$ Дж/см² и $N < 10$ (черные точки), а также экспериментальная аппроксимация по формуле (1) пунктирными линиями.

Действительно, исходя из интерференционной модели, интерференция падающего под углом θ p -поляризованного УКИ с возбуждаемой ПЭВ ведет к формированию периодической интерференционной картины, штрихи которой ориентированы перпендикулярно вектору поляризации УКИ, с двумя периодами Λ_{\pm} [8]:

$$\Lambda_{\pm} = \frac{\lambda}{\text{Re} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \pm \sin \theta}} \quad (1)$$

где λ – длина волны УКИ, ϵ_m – комплексная диэлектрическая проницаемость облученного материала, ϵ_d – комплексная диэлектрическая проницаемость прилегающего к поверхности диэлектрика (воздух). Полученные в данной работе экспериментальные значения периодов хорошо описываются данной угловой зависимостью (Рис. 1в).

После того, как в разделе 3.1 доказывается то, что лазерная энергия на поверхности распределяется неоднородно за счет интерференции УКИ-ПЭВ, в **разделе 3.2** экспериментально изучается влияние на ППС такого параметра, как плотность энергии F УКИ. Установлено, что превышение порога абляции в максимумах интерференции приводит к формированию ППС с периодом около длины волны ПЭВ (Рис. 2а). Также показано, что надпороговый режим формирования ППС приводит к формированию микроструктур с ростом числа импульсов. Однако ниже порога абляции в максимумах интерференции в многоимпульсном режиме воздействия возможно формирование наноразмерных ППС ($\Lambda \sim 50 - 200$ нм $\ll \lambda$) на таких материалах как алюминий (Рис. 2б) и титан. Такая поперечная периодизация, по-видимому, не может быть объяснена

в рамках интерференционной модели, поэтому в диссертационной работе сделано предположение о самоорганизации подповерхностных нанополостей. В рамках данной гипотезы теоретически показано, что размер нанополости в расплавленном приповерхностном слое алюминия должен быть примерно в 3 раза больше, чем для титана, что согласуется с экспериментальными данными.

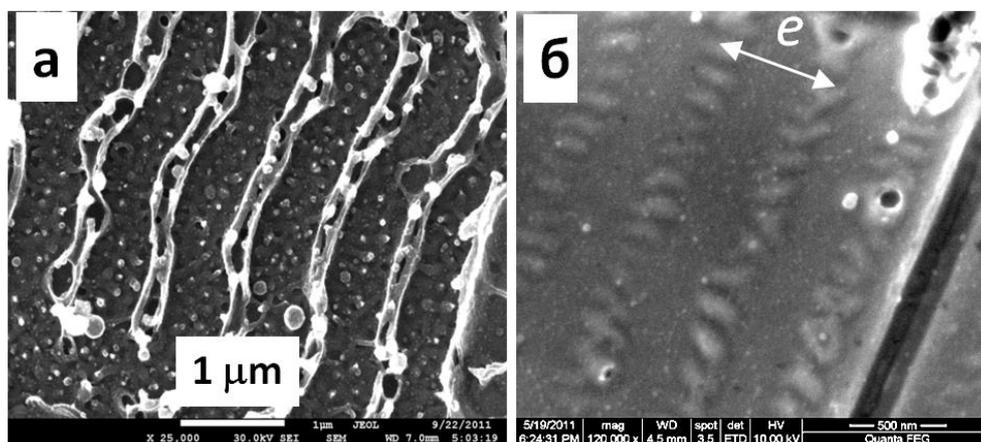


Рисунок 2. СЭМ-изображения наноструктур, записанных на поверхности алюминия при воздействии на нее одиночным УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.8$ Дж/см² (а) и серией УКИ (500 импульсов) при $F \approx 0.3$ Дж/см² (б). Стрелка показывает направление вектора поляризации лазерного поля на обоих рисунках.

В четвертой главе представлено подробное исследование механизмов формирования упомянутых в главе 3 микроструктур, которые имеют вид микроконусов (Рис. 3а). В разделе 4.1 Показано, что режим появления микроконусов под действием УКИ соответствует плотности энергии выше порога абляции материала. К тому же измеренный логарифмическая рост среднего объема микроконуса от плотности лазерной энергии (Рис. 3в) позволил установить, что объем растет вследствие переосаждения и аккумуляции аблированного материала на микроконусе. Обнаружен также экспоненциальный рост объема с ростом числа импульсов (Рис. 3г), что указывает на неустойчивое нарастание микроконусов. Проведенное численное моделирование дифракции электромагнитной волны на микроконусе показало, что возле него должно происходить существенное усиление интенсивности, приводящее к более интенсивной абляции по сравнению с ровной поверхностью (Рис. 3б). Более того, неустойчивое нарастание объема микроконуса, по-видимому, происходит из-за сближения его с другими микроконусами и усиления интенсивности абляции между ними (Рис. 3б).

На основе вышеизложенных рассуждений сделано утверждение об абляционной природе формирования микроконусов, сопровождающейся положительной обратной связью (усиленная абляция в углублениях рельефа).

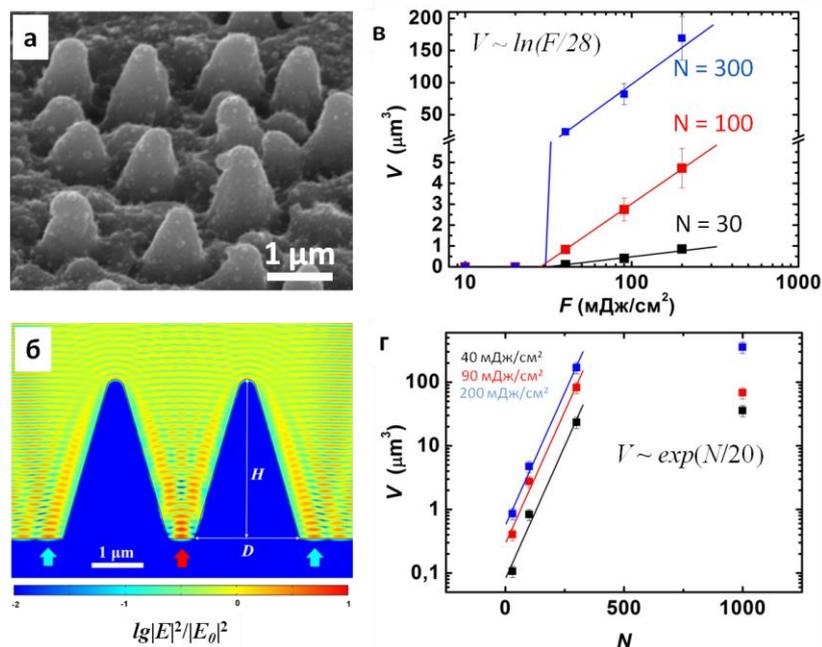


Рисунок 3. (а) СЭМ-изображение участка поверхности титана с сформированными на нем микроконусами после воздействия 30 УКИ ($\lambda \approx 248$ нм) с плотностью энергии 90 мДж/см². (б) Расчетное распределение лазерной интенсивности возле двух одинаковых микроконусов с экспериментальными геометрическими параметрами (диаметром основания $D = 2$ мкм, высотой $H = 3.24$ мкм и радиусом кривизны вершины пика = 125 нм) на поверхности титана (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 0.07 + i3.0$ на $\lambda = 248$ нм). Синие и красная стрелки соответствуют факторам усиления интенсивности в 2.1 и 3.1 раза, соответственно. Цветная шкала отмеряет десятичный логарифм нормированной интенсивности. (в) Зависимости среднего объема микроконусов от F для различных лазерных экспозиций: $N = 30$ (черные квадраты), 1×10^2 (красные квадраты), 3×10^2 (синие квадраты), а также их логарифмические аппроксимации (соответствующие цветные линии). (г) Зависимости среднего объема микроконусов от N для различных плотностей энергии $F \approx 40$ мДж/см² (черные квадраты), 90 мДж/см² (красные квадраты), и 200 мДж/см² (синие квадраты). Цветные прямые линии соответствуют экспоненциальным аппроксимациям экспериментальных данных в начальной стадии.

В разделе 4.2 отдельно изучен режим сканирования поверхности лазерным пучком УКИ с гауссовым распределением плотности энергии. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о важной роли переналожения различных областей лазерного пучка во время сканирования, что приводит к формированию комбинированной топологии – наноструктур и ППС поверх микроконусов. На основе проделанного в главе 3 и начале 4-ой главы анализа предложена новая простая методика управления параметрами (геометрическими и химическими) такой комбинированной топологии путем изменения формы лазерного пучка. В частности, продемонстрировано, что отсекание половины гауссова пучка непрозрачным экраном, установленным непосредственно перед

линзой, позволяет существенно подавить наложение наноструктур и ПЭС на микроконусы в режиме сканирования (Рис. 4).

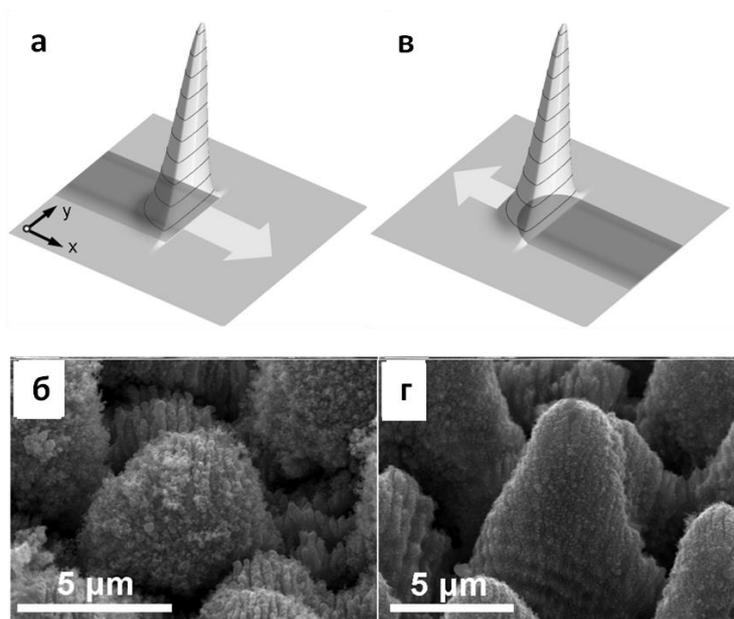


Рисунок 4. Режимы «прямого» (а) и «обратного» (в) сканирования поверхности титана обрезанным лазерным пучком. СЭМ-снимки титановой поверхности после сканирования УКИ с $F_0 \approx 0.55$ Дж/см² и $v = 31.25$ мкм/с в «прямом» (б) и «обратном» (г) направлениях (виды под углом 45°).

В пятой главе исследуется полученный впервые новый тип лазерно-индуцированной комбинированной поверхностной структуры – наноострие внутри микроуглубления с выраженной нанокромкой (микрокольца). Описан не только подробный режим (F и N) их получения, но и многоэтапный механизм формирования, связанный с подповерхностной кавитацией, возбуждением интенсивных ПЭВ и их фокусировкой, а также с сильно локализованным нагревом и остыванием вещества.

Результаты в главе 5 распределены по 6 разделам. В разделе 5.1 даются некоторые детали эксперимента. В разделе 5.2 описывается режим формирования на поверхности алюминия массива микроколец с характерными размерами 1 – 2 мкм (Рис. 5а,б). Показано, что их формирование соответствует плотности энергии, превышающей порог плавления алюминия ($F_m \approx 0.2$ Дж/см²), но не превышающей порог его откольной абляции ($F_a \approx 0.7$ Дж/см²). В разделе 5.3 производится расчет сверхбыстрого изменения оптических свойств алюминия за время воздействия УКИ для различной плотности энергии. Данная зависимость используется в разделе 5.4, где теоретически исследуется возможность возбуждения на кромках микрокольца ПЭВ, распространяющихся к его центру, что приводит их фокусировке и усилению локально плотности энергии в центре микрокольца. Показано, что усиление плотности энергии при наших условиях может превышать 2.5 раза. В разделе 5.5 показано, что в

зависимости от плотности падающей энергии в центре каждого микрокольца наблюдается либо формирование nanoострия (Рис. 5в), либо нанократера. Тем самым указывая на следы локального сверхбыстрого нагрева и остывания материала в самом центре фокусирующего ПЭВ микрокольца. Хотя сам механизм формирования nanoострия и ее остывания остается не до конца ясным и требует дальнейшего исследования.

В разделе 5.6 пятой главы экспериментально и теоретически исследуется усиления оптического поля на полученных nanoостриях в центре микроколец. Результаты численного решения уравнений Максвелла (волнового уравнения с заданными граничными условиями) методом конечных элементов для расчета коэффициента усиления оптического поля на полученном nanoострии внутри полусферического углубления на алюминии показали, что возле самой вершины ближнее поле в воздухе усиливается более чем в 50 раз, а внутри острия – в 5.5 раза (Рис. 5г). Также из вычислений следует, что в отсутствие углубления усиливающие свойства существенно ослабляются.

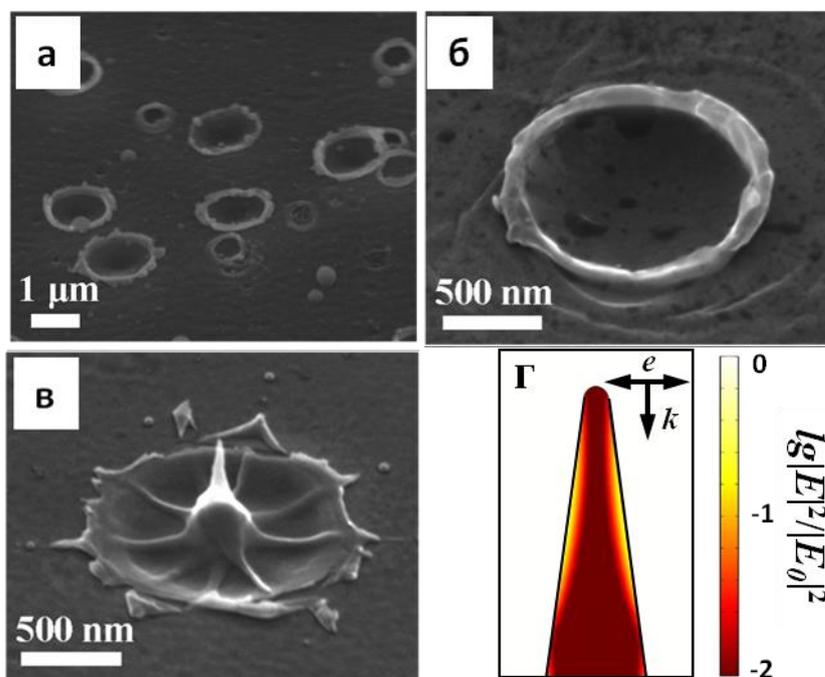


Рисунок 5. СЭМ-изображения массива углублений (а) и отдельного углубления из данного массива (б) сформированных под действием одного УКИ с $F_0 \approx 0.85$ Дж/см². (в) СЭМ-изображение отдельного углубления после его облучение вторым таким же УКИ. (г) Nanoострие с внутренним распределением значений $\lg(|E|^2/|E_0|^2)$, где E – суммарное электрическое поле, а E_0 – падающее электрическое поле.

Далее экспериментально показано, что поверхность с описанными выше nanoостриями демонстрирует усиление (почти в 30 раз) (термо)фотоэмиссии, инициированной взаимодействием с УКИ, по сравнению с соответствующим сигналом от ровной поверхности. Данный эффект объясняется на основе указанных выше расчетов усиления электромагнитного поля на nanoострии и

измеренной нелинейной зависимости (термо)фотоэмиссии электронов с ровной поверхности алюминия от плотности энергии УКИ. Более того, сравнительный анализ усиления (термо)фотоэмиссии электронов показал, что усиление от nanoострий существенно выше, чем от случайно наноструктурированной поверхности с гораздо большей поверхностной плотностью наноструктур. Таким образом, показано, что полученные nanoантенны (nanoострия) с микрорефлекторами (полусферическими углублениями) на поверхности алюминия действительно обладают хорошими усиливающими свойствами.

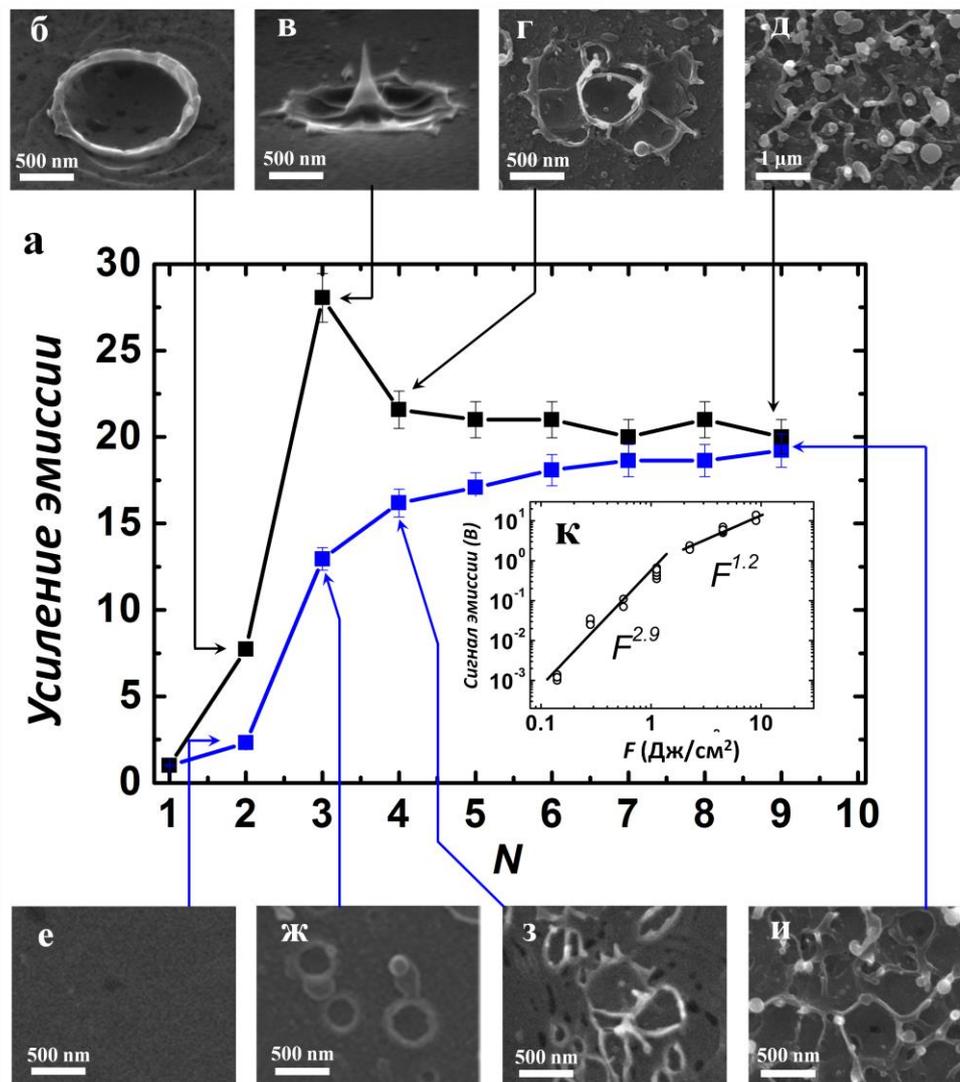


Рисунок 6. (а) Эволюция усиления эмиссии электронов с числом поглощенных УКИ при $F_0 = 0.5 \text{ Дж/см}^2$ (синяя кривая) и 0.85 Дж/см^2 (черная кривая). Характерный тип нанорельефа, перед облучением вторым (б,е), третьим (в,ж), четвертым (г,з) и девятым (д,и) импульсами при $F_0 \approx 0.5 \text{ Дж/см}^2$ (б-д) и 0.85 Дж/см^2 (е-и). (к) Зависимость выхода электронной эмиссии в одноимпульсном режиме от плотности энергии УКИ F для ровной поверхности алюминия.

В главе 6 предложен и развит ряд применений ППС, сформированных при помощи исследованного в главе 3 метода. В частности, в разделе 6.1 подробно исследована возможность дифракционного окрашивания поверхности во всем видимом диапазоне за счет контролируемого изменения периода при помощи варьирования угла падения УКИ. Данное исследование направлено на решение проблемы, связанной с формированием ППС с периодом существенно меньше длины волны лазера при нормальном падении УКИ, что ранее не позволяло проводить окрашивание ряда материалов во всем видимом диапазоне [9]. В разделе 6.2 впервые показано, что ППС, записанные на поверхности полупроводника (GaAs) под действием УКИ, демонстрируют эффект просветления в ИК диапазоне (Рис. 7а). Раздел 6.3 посвящен демонстрации эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния от сверхмалой концентрации органического вещества (пиридина), осажденного на ППС, сформированных на поверхности алюминия (Рис. 7б). Данный эффект многократно исследовался ранее на наноструктурированных металлических поверхностях, созданных при помощи других методов, однако о применении, обсуждаемого в данной работе метода, сообщается впервые.

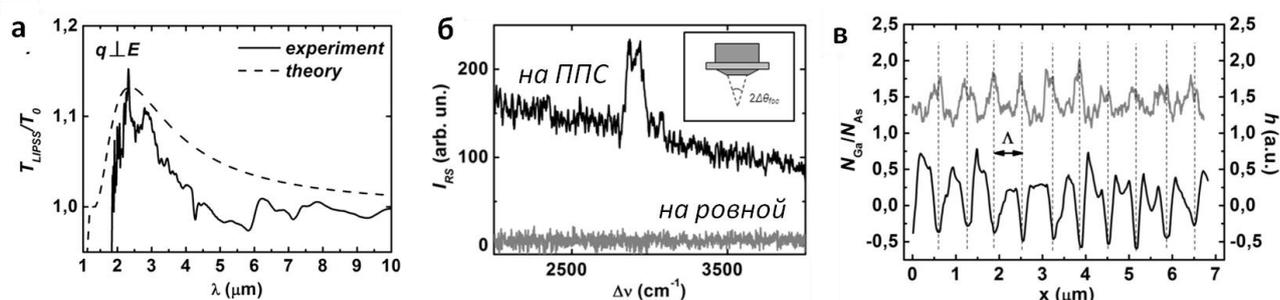


Рисунок 7. (а) Зависимость пропускания образца GaAs с записанными ППС на одной поверхности, нормированного на пропускание того же образца с ровными поверхностями (сплошная линия – экспериментальная, пунктирная – расчетная). (б) Участок спектра комбинационного рассеяния от молекул пиридина, осажденных на ровную поверхность алюминия (серая линия) и с ППС (черная линия). (в) Профиль ППС на поверхности GaAs (черная линия, правая ось), вдоль которого измерено отношение числа атомов Ga к As (серая линия, левая ось).

В разделе 6.4 обсуждается впервые обнаруженный эффект периодического неконгруэнтного удаления вещества с поверхности двухкомпонентного материала (GaAs). В частности, проведены измерения химических свойств приповерхностного слоя с ППС на GaAs методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с высоким пространственным разрешением (Рис. 7в). Обнаружено, что число атомов галлия существенно превышает число атомов мышьяка в минимумах рельефа ППС, в то время как в максимумах состав поверхности близок к стехиометрическому. Данный эффект связан с гораздо большей летучестью мышьяка при температурах около и выше температуры плавления GaAs.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе.

В конце работы представлен список часто используемых сокращений, пояснение используемых терминов и благодарности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1) При многоимпульсном ($N > 10$) воздействии ультракороткими лазерными импульсами с длительностью ~ 100 фс (УКИ) на длине волны 744 нм обнаружено формирование периодических поверхностных структур (ППС) с периодом 200 нм на поверхности Al и 60 нм на Ti вдоль максимумов интерференции падающего излучения и возбужденных им поверхностными электромагнитными волнами (ПЭВ), когда плотность энергии в максимумах интерференции меньше порога абляции (0.7 Дж/см^2 для Al и 0.3 Дж/см^2 для Ti), но выше порога плавления металла (0.2 Дж/см^2 для Al и 0.05 Дж/см^2 для Ti). Ориентация волнового вектора таких ППС, в отличие от околотоволновых ППС, перпендикулярна волновому вектору ПЭВ.

2) Факт возбуждения ПЭВ и их интерференции с возбуждающими их УКИ подтвержден на основе экспериментально полученной линейной зависимости периода околотоволновых ППС от длины волны УКИ в диапазоне 248 – 1030 нм, на основе угловой зависимости периода, демонстрирующей две ветви, от угла падения p -поляризованных УКИ на длине волны 744 нм, а также характером одноимпульсных абляционных картин, возникающих при взаимодействии УКИ с локальными нанонеоднородностями поверхности.

3) На основе измеренных зависимостей объема конических микроструктур (размеры от 1 до 100 мкм) на поверхности Ti от плотности энергии и числа УКИ с длиной волны 248 нм установлено, что эти микроструктуры формируются при многоимпульсном воздействии УКИ вследствие пространственно-неоднородной абляции поверхности (абляционной неустойчивости рельефа). Неоднородность поглощения энергии возле микроконусов подтверждается результатами численного решения задачи дифракции электромагнитной волны на двух микроконусах на поверхности титана, расположенных относительно друг друга на расстоянии, сопоставимом с длиной волны.

4) На основе исследованных зависимостей топологических и химических свойств ППС и нанорельефа, сформированных поверх конических микроструктур в режиме сканирования поверхности Ti пучком УКИ на длине волны 744 нм с плотностью энергии существенно больше порога абляции (0.3 Дж/см^2), от пространственного профиля пучка УКИ и направления сканирования доказано, что такой комбинированный рельеф формируется вследствие переналожения различных пространственных областей лазерного пучка на облучаемой поверхности.

5) Предложена двухимпульсная схема формирования нового типа лазерно-индуцированных поверхностных структур – наноострия или нанократера в

центре кольцевого микрократера на поверхности объемного алюминия. Характерные значения высоты наноострия варьируются в пределах 500 нм, диаметра нанократера – до 200 нм, диаметра микрократера – до 3 мкм. Показано, что микрократер формируется после первого УКИ с длиной волны 744 нм и при плотности энергии меньше порога абляции материала (0.7 Дж/см^2), но выше порога плавления (0.2 Дж/см^2), а после его облучения следующим УКИ с такими же параметрами в центре микрократера возникает наноострие или нанократер в зависимости от плотности энергии падающего излучения.

6) На основе анализа топологии полученных микрократеров, облученных вторым УКИ, методом электронной микроскопии установлено, что формирование наноострия или нанократера в центре микрократера происходит вследствие локального нагрева материала в центре микрократера из-за возбуждения ПЭВ на кольцевой кромке микрократера, их фокусировки и интерференции с падающим УКИ.

7) Предложен метод изменения периода ППС за счет изменения угла падения серии УКИ для достижения эффективного дифракционного окрашивания поверхности во всем видимом диапазоне.

8) За счет использования лазерного метода записи ППС на поверхности арсенида галлия на 42% снижено отражение от нее в ИК диапазоне (вблизи длины волны излучения 2.5 мкм).

9) При помощи лазерного метода записи ППС на алюминии достигнуто 50-кратное усиление сигнала комбинационного рассеяния от органического вещества (пиридина) с концентрацией $\sim 1 \text{ ppb}$ по сравнению с сигналом от него на ровной поверхности алюминия.

10) Экспериментально показано, что из-за локального периодического нагрева двухкомпонентного материала (арсенида галлия) в режиме интерференции УКИ-ПЭВ при облучении серией УКИ с плотностью энергии 0.27 Дж/см^2 происходит периодическая модуляция химического состава поверхности.

Список статей автора по теме диссертационной работы

1) E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Yu.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.R. Sharipov. Near-threshold femtosecond laser fabrication of one-dimensional subwavelength nanogratings on a graphite surface // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 115426.

2) E.V. Golosov, A.A. Ionin, Yu.R. Kolobov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, Y.N. Novoselov, L.V. Seleznev, D. V. Sinitsyn. Topological evolution of self-induced silicon nanogratings during prolonged femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* – 2011. – Vol. 104. – P. 701.

3) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Е.В. Голосов, О.А. Голосова, Ю.Р. Колобов, А.Е. Лигачев. Формирование квазипериодических нано-и микроструктур на поверхности кремния под действием ИК и УФ фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. Электр.* – 2011. – Т. 41. – С. 9.

4) Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Ю.Н. Новоселов, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Формирование периодических наноструктур на поверхности алюминия под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Росс. Нанотехн.* – 2011. – Т. 6. – С. 82.

5) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия // *Письма в ЖЭТФ.* – 2011. – Т. 94. – С. 289.

6) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, O.A. Golosova, Yu.R. Kolobov, A.E. Ligachev. Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces // *Appl. Phys. A.* – 2012. – Vol. 107. – P. 301.

7) М.А. Губко, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын. Фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн фемтосекундной длительности // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 97. – С. 687.

8) M.A. Gubko, W. Husinsky, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, C.S.R. Nathala, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, and I.V. Treshin. Enhancement of ultrafast electron photoemission from metallic nano antennas excited by a femtosecond laser pulse // *Las. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 11. – P. 065301.

9) А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.Е. Лигачев, С.В. Макаров, Н.Н. Мельник, А.А. Руденко, Л.В. Селезнев, Д.В. Сеницын, Р.А. Хмельницкий. Усиление локального электромагнитного поля металлическими поверхностными периодическими структурами, сформированными при помощи фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. Электр.* – 2013. – Т. 43. – С. 304.

10) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.E. Ligachev, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov. Sub-100 nanometer transverse gratings

written by femtosecond laser pulses on a titanium surface // *Laser Physics Letters*. – 2013. – Vol. 11. – P. 065301.

11) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev. “Heterogeneous” versus “homogeneous” nucleation and growth of microcones on titanium surface under UV femtosecond-laser irradiation // *Appl. Phys. A*. – 2013. - DOI 10.1007/s00339-013-8196-z.

12) A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov, A. E. Ligachev. Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 284. – P. 634.

13) A.A. Ionin, Y.M. Klimachev, A.Y. Kozlov, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.A. Rudenko, R.A. Khmel'nitsky. Direct femtosecond laser fabrication of antireflective layer on GaAs surface // *Appl. Phys. B*. – 2013. – Vol. 111. – P. 419.

Список литературы, цитируемой в автореферате

1. В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла// *УФН*. – 1981. – Т. 135 – С. 345.
2. S.A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. – New York: Springer, 2007.
3. Е.В. Заведеев, А.В. Петровская, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях // *Квант. Электр.* – 2006. – Т. 36. – С. 978.
4. L. Novotny, and H. Bert. *Principles of nano-optics*. – Cambridge: Cambridge university press, 2012.
5. M. Sher, M.T. Winkler, E. Mazur. Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics// *MRS bulletin*. – 2011. – Vol. 36. – P. 439.
6. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение// *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – С. 619.
7. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen. *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. – Berlin: Springer, 2001.
8. С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, В.Н. Семиногов. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // *УФН*. – 1985. – Т. 147. – С. 675.
9. B. Dusser, S. Sagan, H. Soder, N. Faure, J.P. Colombier, M. Jourlin, E. Audouard. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking // *Opt. Express*. – 2010. – Vol. 18. – P. 2913.